



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201640718 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：105102981

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/131 (2010.01)**H01M4/134 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2015/01/30 美國

62/110,286

2015/04/23 美國

62/151,918

(71)申請人：西爾來恩公司 (美國) SIILION, INC. (US)

美國

(72)發明人：李 世熙 LEE, SE-HEE (US)；丹尼拉 莫利納·派珀 DANIELA, MOLINA PIPER

(DE)；泰勒 埃文斯 TYLER, EVANS (US)

(74)代理人：謝德銘

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：62 共 91 頁

(54)名稱

離子液體啟動的高能量鋰離子電池組

IONIC LIQUID-ENABLED HIGH-ENERGY LI-ION BATTERIES

(57)摘要

本發明的多個實施方式描述了能量儲存裝置。在一個實施例中，能量儲存裝置包含具有多個活性材料顆粒的陽極、具有過渡金屬氧化物材料的陰極，以及包含室溫離子液體以偶聯陽極和陰極的電解質。多個陽極活性材料顆粒中的每一個都具有約 1 微米至約 50 微米的粒徑。多個陽極活性材料顆粒中的一個或多個接觸且包封在可透過鋰離子的膜塗層內。

Various embodiments of the present disclosure describe energy storage devices. In one example, an energy storage device includes an anode having a plurality of active material particles, a cathode having a transition metal oxide material, and an electrolyte including a room temperature ionic liquid to couple the anode to the cathode. Each of the plurality of anode active material particles have a particle size of between about one micrometer and about fifty micrometers. One or more of the plurality of anode active material particles are enclosed by and in contact with a membrane coating permeable to lithium ions.



申請日: 105.1.30

201640718

【發明摘要】

IPC分類: H01M4/131 (2010.01)
H01M4/134 (2010.01)
H01M4/525 (2010.01)
H01M4/505 (2010.01)
H01M10/0525 (2010.01)

【中文發明名稱】 離子液體啟動的高能量鋰離子電池組

【英文發明名稱】 IONIC LIQUID-ENABLED HIGH-ENERGY LI-ION

BATTERIES

【中文】 本發明的多個實施方式描述了能量儲存裝置。在一個實施例中，能量儲存裝置包含具有多個活性材料顆粒的陽極、具有過渡金屬氧化物材料的陰極，以及包含室溫離子液體以偶聯陽極和陰極的電解質。多個陽極活性材料顆粒中的每一個都具有約1微米至約50微米的粒徑。多個陽極活性材料顆粒中的一個或多個接觸且包封在可透過鋰離子的膜塗層內。

【英文】 Various embodiments of the present disclosure describe energy storage devices. In one example, an energy storage device includes an anode having a plurality of active material particles, a cathode having a transition metal oxide material, and an electrolyte including a room temperature ionic liquid to couple the anode to the cathode. Each of the plurality of anode active material particles have a particle size of between about one micrometer and about fifty micrometers. One or more of the plurality of anode active material particles are enclosed by and in contact with a membrane coating permeable to lithium ions.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 離子液體啟動的高能量鋰離子電池組

【英文發明名稱】 IONIC LIQUID-ENABLED HIGH-ENERGY LI-ION
BATTERIES

【技術領域】

【0001】

相關申請的交叉引用

本申請要求2015年1月30日提交的美國臨時申請號62/110,286和2015年4月23日提交的美國臨時申請號62/151,918的優先權，其內容通過引用全文納入本文。

關於聯邦資助的研究的聲明

本發明在國家科學基金會（National Science Foundation）授予的授權號DMR 1206462的政府支持下完成。政府對本發明享有某些權利。

【0002】 本發明涉及能量儲存裝置，如鋰離子電化學電池和電池組。具體而言，本發明涉及陽極、陰極和電解質，其單獨地和以組合形式用於例如鋰離子能量儲存裝置和電池組。

【先前技術】

【0003】 可充電鋰離子（“Li離子”）電池組通常使用昂貴和有毒的材料，如鈷。此外，使用高容量和高度能量密集型電極材料的現有鋰離子電池組通常在相對少的充電和放電迴圈後發生故障。一些現有的Li離子技術所具有的能量為

約230-270 Wh/kg，其價格點為約\$300/kWh。然而，能源部和汽車工業旨在將能量改進至400 Wh/kg，其價格點為約\$200/kWh。納入高能量材料可有助於提高能量和降低價格。這類Li離子配置可包括矽(Si)陽極和富鎳的鎳錳鈷(NMC)或富鋰錳(LMR)陰極。

【0004】 矽是鋰離子電池組中所使用的最具吸引力的高能量陽極材料之一。矽具有低工作電壓和3579 mAh/g的高理論比容量，這比目前已知的石墨電極高近10倍。雖然具有這些優點，矽陽極也具有嚴重的缺點，限制了其在商業電池組中的應用。這些缺點之一與鋰化期間矽的嚴重體積膨脹相關。商業化的石墨電極在鋰嵌入期間膨脹約10-13%，而矽的膨脹是接近300%，導致結構劣化和固體-電解質交界(SEI)的不穩定。矽陽極中固體-電解質交界的不穩定將電池組壽命縮短至對於商業化而言不具有吸引力的水準。

【0005】 已通過納入納米級材料來減輕矽活性材料的劣化，所述納米級材料包括納米顆粒、納米線、核殼(core-shell)納米線、納米管、中空核殼(yolk-shell)納米顆粒、石榴結構(pomegranate structure)、納米多孔結構，和/或納米複合材料。然而，這些材料的尺寸（直徑小於500 nm）、加工要求及其陽極中應用所需的精密納米架構意味著，其無法通過商業上可行的過程生產。需要開發真正可規模化的矽陽極，其能夠有效地利用較大、低成本的活性材料顆粒，同時仍實現優異的電池迴圈性能。不幸的是，先前使用大矽顆粒的嘗試顯示快速的容量衰減或使用複雜的定制粘合劑來減輕電極劣化。

【0006】 此外，前述納米材料電極架構雖然對矽電極性能提供了顯著改進，但缺少所需庫倫效率，這很大程度上是因為矽合金化和去合金化期間的體積變化使得矽-電解質介面處的固體-電解質交界在機械上不穩定。該固體-電解質交

第 2 頁，共 48 頁(發明說明書)

界層通過電池組充電期間電解質的還原分解在陽極表面上形成。矽陽極廣泛遭受必須在各迴圈時重新形成的動態固體-電解質交界的困擾，因為鋰化期間的膨脹導致該層破裂。在各迴圈期間，固體-電解質交界的形成消耗鋰離子並消耗電解質。已研究了另外的電解質組合物和活性材料表面處理以增強高容量陽極材料上的固體-電解質交界形成並改進半電池庫倫效率。儘管進行了這些努力，但對於持久性矽基全電池而言，整個迴圈期間實現的庫倫效率仍不足。

【0007】 富鋰錳(LMR)層狀氧化物，也稱作過鋰化氧化物(OLO)，由於其高容量（大於 250 mAh/g）和能量密度而成為讓人感興趣的鋰離子電池組陰極材料。常規研究的過鋰化氧化物材料的化學式為 $(x)\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiR}_1\text{O}_2$ ($\text{R}_1 = \text{Mn}$ 、 Ni 、 Co)且常被描述為由層狀的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ （通常命名為 Li_2MnO_3 ）和 LiR_1O_2 組成，其比容量為約 250 mAh/g。已提出這些材料由兩相組成，即母體三方晶系層狀 LiR_1O_2 相（空間群[R-3m]）和單斜晶系 Li_2MnO_3 樣（空間群[C2/m]）組分。該材料可稱作“層狀-層狀”複合材料和“固體溶液”。

【0008】 雖然其具有高比容量，但這些材料傾向於發生快速容量衰退，原因在於電化學迴圈期間 Li_2MnO_3 和 LiR_1O_2 母體結構逐步形成尖晶石相。該作用還導致較低的工作電壓，從而損傷電池的能量密度（通常稱作“電壓衰退”）。在第一充電迴圈期間，已知該相變化發生於電極顆粒表面，同時發生氧析出，原因在於從 Li_2MnO_3 母體結構中缺失 Li_2O 。在後續迴圈期間，層狀至尖晶石相變化持續（從顆粒外殼至核心），伴隨 $\text{Mn}(\text{Mn}^{2+})$ 的溶解。雖然第一次迴圈期間發生的相變化被視作“活化”步驟，但富鋰錳層狀氧化物材料的長期相變化導

致電池工作電壓的逐步降低和容量衰減，使得該材料不適合鋰離子電池組中的應用。

【0009】 已採用了多種策略以抵消該材料中的相變化，包括使用鹼金屬原子摻雜晶體以嘗試支撐鋰層或降低錳含量以限制 Mn 正方晶系相的形成。然而，這些方法收效甚微。

【0010】 由於金屬浸出，富鎳 NMC 材料也遭受容量衰退的困擾。這些材料也在高溫下不穩定並且是高度放熱的，這可導致常規電解質存在情況下的爆炸。這些富鎳化學品呈現結構劣化和熱不穩定；這些問題在使用較高的鎳含量、較高的溫度和較高的截止電壓（大於 4.4 V（相對於 Li/Li^+ ））時更為嚴重。通常，具有層狀結構的富鎳陰極材料經歷從層狀 $R-3m$ 相至尖晶石樣 $Fd-3m$ 相和岩鹽 $Fm-3m$ 相的結構劣化。該結構變化的原因是充電/放電迴圈期間過渡金屬離子遷移至鋰層。金屬離子遷移導致層狀至尖晶石相變換，且諸如高電壓和高溫的迴圈條件加劇了該變換，原因在於完全去鋰化期間空 Li 位元點數目增加和過渡金屬離子的擴散。該結構變化導致容量衰退（金屬溶解所致活性材料損失和用於嵌入的 Li 空位數目減少）。此外，高電壓下有機電解質的分解導致較高的介面電阻和結構劣化速率提高。

【0011】 旨在使用 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ 材料解決前述問題的常規努力試圖使用複雜的表面改性來鈍化電極-電解質介面，通常使用導電聚合物。儘快導致迴圈穩定性改善，但這類技術無法解決熱不穩定/安全性問題且不足以用於商業應用，而商業應用需要持續超過 300 次迴圈的高穩定性。

【發明內容】

【0012】 在一些實施方式中，描述了一種陽極組合物。該陽極組合物可包含由可滲透鋰離子的膜包封的微米級矽顆粒（ μSi 顆粒）。在一些實施方式中，該膜包含聚合物，且該 μSi 顆粒的直徑為 1 至 30 微米。本發明還公開了製備陽極組合物和由陽極組合物製造陽極的方法。

【0013】 在一些實施方式中，描述了混合型陽極(hybrid anode)。該混合型陽極複合材料除常規活性材料如石墨外還可包含 μSi 顆粒，兩種材料都由可滲透鋰離子的膜包封或與可滲透鋰離子的膜相連。

【0014】 本發明的多個實施方式包括含有陽極(包被在聚丙烯腈中的 μ 矽)和陰極(富鋰錳氧化物或富鎳氧化物 NMC 陰極)的鋰離子電池組，兩種電極都被基於離子液體(IL 或 RTIL)的電解質啟動。

【0015】 本發明所述的技術通過使用離子型基於液體的電解質組合物來啟動 μSi /LM電池組和富 μSi /Ni NMC電池組。通過採用基於RTIL的電解質組合物和包括氟化鹽衍生物、氟化溶劑、砒溶劑或其他溶劑(包括硼酸鹽/酯，如硼酸三乙酯)的改性解決了 μSi /LMR和 μSi /富Ni NMC電極的問題(或將其減輕至商業上可接受的水準)。本發明描述的技術解決了使用相同電解質的 μSi 陽極和LMR和富鎳NMC陰極中發現的問題。這將允許製造具有大量能量和低成本的全Li離子電池組。

【圖式簡單說明】

【0016】圖 1 顯示根據本發明的多個方面的陽極的示意圖，所述陽極包含一個或多個由膜包封的活性顆粒。

【0017】圖 2 顯示根據本發明的多個方面的示例性能量儲存裝置的方框圖。

【0018】圖 3A 顯示可用於陽極的粗 μSi 材料的 SEM 顯微照片。

【0019】圖 3B 顯示在 EC/DEC 和 RTIL 中迴圈的 μSi -cPAN 陽極的半電池電化學資料。

【0020】圖 4 顯示根據本發明的多個方面的微米級矽顆粒(μSi)顆粒的“自包含(self-contained)”片段的示意圖。

【0021】圖 5 顯示在基於鹽亞胺的 RTIL 電解質中迴圈的 μSi 的微分電容(dQ/dV)圖。

【0022】圖 6A 和 6B 顯示迴圈前 μSi -PAN (8-2 重量比) 電極的高解析度掃描電子顯微鏡(HR-TEM)顯微照片。

【0023】圖 6C 和 6D 顯示完全初始鋰化後 μSi -PAN (8-2 重量比) 電極的 HR-TEM 顯微照片。

【0024】圖 6E 和 6F 顯示第 16 次去鋰化迴圈後 μSi -PAN (8-2 重量比) 電極的 HR-TEM 顯微照片，驗證整個迴圈期間的“自包含片段化”機制/過程。

【0025】圖 7 顯示由微米矽和石墨組成的混合型陽極的放電比容量和庫倫效率。

【0026】圖 8 顯示由微米矽和石墨組成的混合型陽極的放電比容量和容積。

【0027】圖 9 顯示充電至 4.5 V 持續 12 小時後取自 Al/Li 電池的鋁工作電極的顯微照片。

【0028】圖 10 顯示具有和不具有鋰金屬粉末添加劑的含 RTIL 電解質的全電池(μ Si/NMC[622])的行為。

【0029】圖 11 顯示二次粒徑(secondary particle size)範圍為 3 - 20 μ m 且一次粒徑(primary particle size) 範圍為 200-400 nm 的 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 材料的顯微照片。

【0030】圖 12 顯示在 RTIL $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)電解質和常規有機 EC/DEC (1M LiPF_6)電解質中迴圈的 $(0.35)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (0.65)\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (或 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$) 半電池的數據。

【0031】圖 13 顯示在含有有機 EC/DEC (1M LiPF_6)電解質的半電池中迴圈 0、2、5、10、25、50、100、500 和 1000 次迴圈的 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 的 XRD 譜。

【0032】圖 14 顯示在含有 RTIL $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)電解質的半電池中迴圈 0、2、5、10、25、50、100、500 和 1000 次迴圈的 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 的 XRD 譜。

【0033】圖 15A 顯示在 RTIL $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)電解質中 0、2 和 50 次迴圈後 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 電極(85:7.5:7.5 et. % OLO:PVDF:AB)的拉曼光譜。

【0034】 圖 15B 顯示在常規 EC/DEC (1M LiPF₆)電解質中 0、2 和 50 次迴圈後 Li_{1.35}Ni_{0.32}Mn_{0.68}O₂ 電極(85:7.5:7.5 et. % OLO:PVDF:AB)的拉曼光譜。

【0035】 圖 16A 顯示完全充電下運行且在 RTIL PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI)電解質中迴圈的 LMR 半電池的電化學阻抗譜(EIS)。

【0036】 圖 16B 顯示完全充電下運行且在常規 EC/DEC (1M LiPF₆)電解質中迴圈的 LMR 半電池的 EIS。

【0037】 圖 17 顯示一項速率研究，用來比較 RTIL PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI) 和 EC/DEC (1M LiPF₆)中(.35)Li₂MnO₃ • (0.65)LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ 陰極的速率性能。

【0038】 圖 18 顯示與 SiNW-cPAN 陽極配對並在 RTIL PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI) 和 EC/DEC (1M LiPF₆)電解質中迴圈的 Li_{1.35}Ni_{0.32}Mn_{0.68}O₂ (85:7.5:7.5 et. % OLO:PVDF:AB)陰極的全電池資料。

【0039】 圖 19 顯示一種電化學電池，包含陽極、含有過鋰化合物層的陰極，以及 RTIL 以偶聯陽極和陰極。

【0040】 圖 20 顯示一種電化學電池，包含陽極、含有過鋰化合物層的陰極，以及有機電解質以偶聯陽極和陰極。

【0041】 圖 21A 顯示在純 RTIL 電解質中迴圈的 LMR 半電池的放電電壓分佈。

【0042】 圖 21B 顯示在具有氟化添加劑 LiPF₆的電解質中迴圈的 LMR 半電池的放電電壓分佈。

【0043】 圖 21C 顯示在 RTIL+LiPF₆中迴圈的 LMR 半電池的能量保持。

【0044】圖 21D 顯示在 FEC 中迴圈的 LMR 半電池的電壓分佈。

【0045】圖 22A 顯示在 EC/DEC (1M LiPF₆)電解質中迴圈後在 LMR 電極上形成陰極電解質介面 CEI 的主要元素組分的 XPS 分析（包括碳、氟、氧、錳和鎳）。

【0046】圖 22B 顯示在 RTIL PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI)電解質中迴圈後在 LMR 電極上形成 CEI 的主要元素組分的 XPS 分析。

【0047】圖 22C 顯示在 RTIL PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI、0.1M LiPF₆) 電解質中迴圈後在 LMR 電極上形成 CEI 的主要元素組分的 XPS 分析（包括碳、氟、氧、氮和硫）。

【0048】圖 22D 顯示 XPS 深度分佈，其突出顯示在圖 22A-22C 的各電解質中形成的 CEI 中的氟含量。

【0049】圖 23 顯示迴圈後 LMR 顆粒的晶體學分析(左側為 RTIL+LiPF₆，右側為常規電解質)。

【0050】圖 24 顯示根據本發明的多個方面的一種用於形成陽極的方法的流程圖。

【0051】圖 25 顯示根據本發明的多個方面的一種方法的流程圖，該方法包括對電化學電池進行放電，對該電化學電池進行再次充電並粉碎一個或多個矽顆粒，以及在粉碎一個或多個矽顆粒後成功地使用該電化學電池。

【0052】圖 26 顯示根據本發明的多個方面的一種方法的流程圖，該方法包括對包含具有鋰位元點和過渡金屬離子的電極的能量儲存裝置充電，對該能

量儲存裝置進行放電，以及消除該能量儲存裝置的充電和該能量儲存裝置的放電期間基本所有過渡金屬離子至鋰位元點中的遷移。

【0053】圖 27 顯示根據本發明的多個方面的一種方法的流程圖，該方法包括對包含具有鋰位元點和過渡金屬離子的電極的能量儲存裝置充電至約 4.2 伏至約 5.0 伏的電壓，對該能量儲存裝置進行放電，以及消除該能量儲存裝置的充電和該能量儲存裝置的放電期間基本所有過渡金屬離子至鋰位元點中的遷移。

【0054】圖 28 顯示根據本發明的多個方面、在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物(composition of matter)的方法的流程圖。

【0055】圖 29 顯示根據本發明的多個方面、在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0056】圖 30 顯示根據本發明的多個方面、在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0057】圖 31 顯示根據本發明的多個方面、在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0058】圖 32 顯示根據本發明的多個方面、在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0059】圖 33 顯示根據本發明的多個方面的電池組中的方法的流程圖，該電池組包含具有以下晶體結構的過鋰化氧化物材料：該晶體結構包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。

【0060】圖 34 顯示根據本發明的多個方面在運行期間析出一定量氧的電池組中方法的流程圖，該電池組包含具有過鋰化氧化物材料的電極，該方法用於降低電池組運行期間從過鋰化氧化物材料中析出的氧的量。

【0061】圖 35 顯示根據本發明的多個方面的包含一個或多個過鋰化氧化物顆粒的電池組中的方法，一個或多個過鋰化氧化物顆粒中的每一個都具有以下晶體結構：該晶體結構包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。

【0062】圖 36 顯示根據本發明的多個方面，通過對包含含有過鋰化氧化物材料的電極的電池組進行充電和放電而在該電極上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜的方法的流程圖。

【0063】圖 37 顯示根據本發明的多個方面，在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0064】圖 38 顯示根據本發明的多個方面，在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0065】圖 39 顯示根據本發明的多個方面，在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0066】圖 40 顯示根據本發明的多個方面，在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0067】圖 41 顯示根據本發明的多個方面，在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法的流程圖。

【0068】圖 42 顯示根據本發明的多個方面的包含具有以下晶體結構的富鎳氧化物材料的電池組中的方法的流程圖，該晶體結構包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。

【0069】圖 43 顯示根據本發明的多個方面的包含一個或多個富鎳氧化物顆粒的電池組中的方法的流程圖，該一個或多個富鎳氧化物顆粒中的每一個都包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子的晶體結構，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。

【0070】圖 44 顯示根據本發明的多個方面，通過對包含含有富鎳氧化物材料的電極的電池組進行充電和放電在該電極上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜的方法的流程圖。

【0071】圖 45 顯示根據本發明的多個方面的包含電極上形成的薄膜的組成物的示意圖，該薄膜包含氟、氧、硫、碳和鋰，該電極包含過鋰氧化物材料。

【0072】圖 46 顯示根據本發明的多個方面的包含電極上形成的薄膜的組成物的示意圖，該薄膜包含氟、氧、硫、碳和鋰，該電極包含富鎳氧化物材料。

【0073】圖 47 顯示根據本發明的多個方面的過鋰化氧化物複合材料電極中組成物的示意圖，該過鋰化氧化物複合材料電極包含具有暴露的表面的一個或多個顆粒和在一個或多個顆粒中基本每一個的暴露的表面上形成的包含氧、硫、碳和鋰的薄膜。

【0074】圖 48 顯示根據本發明的多個方面的具有表面的電極的示意圖。

【0075】圖 49 顯示根據本發明的多個方面的包含電極的組成物的示意圖，該電極包含一個或多個過鋰化氧化物顆粒和在基本所有的一個或多個過鋰化氧化物顆粒上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜。

【0076】圖 50 顯示根據本發明的多個方面的電極的示意圖，該電極包含：包括一個或多個過鋰化氧化物顆粒的一種或多種活性材料、導電材料以傳輸電子、包括聚合物的粘合劑。

【0077】圖 51 顯示根據本發明的多個方面，通過在特定條件下將包含過鋰化氧化物材料的電極暴露於基於醯亞胺的 RTIL 來製備的包被的電極的示意圖，所述特定條件指在電極上形成薄膜的條件。

【0078】圖 52 顯示根據本發明的多個方面的包含具有暴露的表面的一個或多個顆粒的富鎳氧化物複合材料電極中組成物的示意圖。

【0079】圖 53 顯示根據本發明的多個方面的具有表面的電極的示意圖。

【0080】圖 54 顯示根據本發明的多個方面的包含電極的組成物的示意圖，該電極包含一個或多個富鎳氧化物顆粒和在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜。

【0081】圖 55 顯示根據本發明的多個方面的電極的示意圖，該電極包含：包括一個或多個富鎳氧化物顆粒的一種或多種活性材料、導電材料以傳輸電子，以及包括聚合物的粘合劑。

【0082】圖 56 顯示根據本發明的多個方面，通過在特定條件下將包含富鎳氧化物材料的電極暴露於基於鹽亞胺的 RTIL 來製備的包被的電極的示意圖，所述特定條件指在該電極上形成薄膜的條件。

【0083】圖 57A 顯示 NMC[811]/(RTIL+LiPF₆)和 NMC[811]/碳酸鹽電解質系統的差示掃描量熱法(DSC)資料。

【0084】圖 57B 顯示 NMC[622]/RTIL 系統的迴圈資料。

【0085】圖 57C 顯示 NMC[811]/RTIL 系統的迴圈資料。

【0086】圖 58A-58B 顯示在 PYR13FSI (1.2M LiFSI)電解質中迴圈的富鎳 NMC[622]/ μ Si:PAN (8:2)全電池的圖表，其中顯示了多種速率下的電壓分佈和能量。

【0087】圖 58C 顯示在高純度改性的 RTIL (mRTIL)電解質中迴圈的 μ Si/NMC[622]全電池技術的圖表。

【0088】圖 59A 顯示 3.0-4.5 V (相對於 Li/Li⁺) 下 NMC[622]半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表。

【0089】圖 59B 顯示 3.0-4.3 V（相對於 Li/Li^+ ）下 NMC[622]半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表。

【0090】圖 60A 顯示 3.0-4.7 V（相對於 Li/Li^+ ）下 NMC[622]半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表。

【0091】圖 60B 顯示 3.0-4.8 V（相對於 Li/Li^+ ）下 NMC[622]半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表。

【0092】圖 61A-61C 顯示具有優化的 RTIL 電解質的 Si-cPAN/LMR 系統的全電池電化學性能相關的資料。

【0093】圖 62A-62B 顯示活化 LMR 材料的方法相關的資料。

【實施方式】

【0094】在下述說明書中，提供了特定細節以完全理解本發明的多個實施方式。然而，在閱讀並理解說明書、權利要求書以及附圖後，本領域技術人員應理解，本發明的實施方式所施行的方式不限於本文所列舉的特定細節。此外，為避免使本發明難以理解，未詳細公開本發明所述多個實施方式中應用的一些熟知的方法、過程、裝置和系統。

【0095】 μSi 陽極

【0096】在一些實施方式中，改進的陽極包含微米級矽(μSi)和一種自包含(self-containment)機制。改進的陽極允許微米級矽顆粒通過利用該自包含機制進行可逆迴圈。對於大的矽顆粒（直徑大於約 150 納米的顆粒），這些顆粒將在最初的充電-放電迴圈期間變成粉末。不同于開發複雜的結構來減輕這一材料中

第 15 頁，共 48 頁(發明說明書)

固有的現象，本發明所述的陽極利用一種特定的系統，通過該系統使得材料的粉末化控制在機械彈性的封閉空間內。因此，優先在該機械彈性的封閉空間上形成的固體-電解質交界(SEI)在整個迴圈期間都不會經歷破裂-再形成行為，而這一行為會在固體-電解質交界直接形成於活性陽極材料之上時發生。

【0097】圖 1 顯示根據本發明的多個方面的陽極 100 的示意圖。陽極 100 指以下電極：在能量儲存和轉化裝置如可充電鋰離子電池組中使用時，（鋰陽離子形式的）正電荷在正常運行（放電）期間流動至該電極中。在一些實施方式中，陽極 100 包含一個或多個活性材料顆粒 102（其中的每一個都具有直徑 104），其由可滲透鋰離子 108 的膜 106 包封。因此，雖然圖 1 顯示單個活性材料顆粒 102，但膜 106 可包封多個活性材料顆粒 102。當陽極 100 在電化學電池中使用時，活性材料顆粒 102 是電子的來源。

【0098】活性材料顆粒 102 不限於由特定材料形成。在一些實施方式中，活性材料顆粒 102 基本由矽形成。適用於形成活性材料顆粒 102 的其他示例性材料包括晶體形式的碳（如石墨）、鋅，或無定形矽和基本結晶矽的混合物。

【0099】在一些實施方式中，各活性材料顆粒的直徑 104 的範圍為約 1 至約 50 微米。活性材料顆粒 102 不限於其直徑 104 的範圍為約 1 至約 50 微米。在一些實施方式中，各活性材料顆粒 102 的直徑 104 的範圍為約 500 納米至約 1 微米、1 至約 5 微米、約 1 至約 10 微米、約 1 至約 20 微米、約 10 至約 20 微米、約 10 至約 50 微米，或約 20 至約 50 微米。在一些實施方式中，包含陽極複合材料的活性材料顆粒 102 可包含粒徑範圍為約 500 納米至約 50 微米的混合物。

【0100】 在一些實施方式中，膜 106 是一種撓性結構，其包封一個或多個活性材料顆粒 102 中的每一個。在一些實施方式中，膜 106 可包封一個或多個活性材料顆粒 102。在一些實施方式中，膜 106 包含導電材料。在一些實施方式中，該導電材料包括機械彈性聚合物（能夠以最低的機械失效(mechanical failure)進行膨脹和收縮的聚合物），如聚丙烯腈(PAN)。在一些實施方式中，該聚合物在熱處理下是自環化的(self-cyclizing)。在一些實施方式中，該聚合物包括環化聚丙烯腈(cPAN)。

【0101】 在一些實施方式中，可選擇活性材料顆粒 102 與膜 106 的比例（以重量計）以提高在鋰離子電池組中使用時陽極的性能。在一些實施方式中，一個或多個活性材料顆粒 102 與膜 106 的重量比為約 7 至約 3。在一些實施方式中，一個或多個活性材料顆粒 102 與膜 106 的重量比為約 8 至約 2。在一些實施方式中，一個或多個活性材料顆粒 102 與膜 106 的重量比為約 9 至約 1。

【0102】 圖 2 顯示納入前文所述 μSi 陽極的能量儲存裝置 201 的示例的方框圖。能量儲存裝置 201 包含 μSi 陽極 203、含過渡金屬氧化物材料 207 的陰極 205，以及接觸陽極 203 和陰極 205 的室溫離子液體(RTIL)電解質 209。運行中，能量儲存裝置 201 將化學能轉化為電能。在一些實施方式中，能量儲存裝置 201 是可充電鋰離子電化學電池或電池組。

【0103】 在一些實施方式中陽極 203 是前文所述的 μSi 陽極，而在其他實施方式中，陽極 203 不限於使用特定材料形成，而是可由多種材料形成。

【0104】 在一些實施方式中，製備前文所述 μSi 陽極的方法包括：混合聚合物與活性材料以形成聚合物活性材料混合物，合併該聚合物活性材料混合物

與溶劑以形成漿料，將該漿料平整至集電器上，以及向包含漿料的集電器施加熱。在一些實施方式中，混合聚合物和活性材料以形成聚合物活性材料混合物包括混合聚丙烯腈和一個或多個直徑為約 1 微米至約 50 微米的矽顆粒。在一些實施方式中，合併聚合物和溶劑以形成漿料包括合併聚丙烯腈和極性有機溶劑以形成漿料。

【0105】 在與基於鹽亞胺的室溫離子液體(RTIL)電解質如 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (LiFSI) 聯用時，該 μSi 陽極顯示高性能。此外，該 μSi 陽極還促進常規有機電解質中的相對高性能，如圖 3A 和 3B 所示，這顯示自包含片段化機制的有效性。圖 3A 顯示可用於陽極的一種類型的 μSi 材料（阿爾法埃莎公司(Alfa Aesar)，美國）的 SEM 顯微照片 300A。圖 3B 顯示 EC/DEC 和 RTIL 中迴圈的 μSi -cPAN 陽極的半電池電化學資料 300B。

【0106】 圖 4 顯示根據本發明的多個方面的 μSi 顆粒的“自包含”片段的示意圖 400。該自包含片段可提供改進的迴圈性能。在圖 4(a)中，微米級矽 401 由環化聚丙烯腈(cPAN) 402 包封。在初始的鋰化期間， μSi 顆粒 401 形成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 結晶相，其由圖 5 所示微分電容分佈中的第一去鋰化迴圈所驗證。圖 5 顯示在基於鹽亞胺的 RTIL 電解質中迴圈的 μSi 的微分電容(dQ/dV)圖 500。延伸的迴圈顯示 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 結晶相在 100-150 次迴圈後缺失。由於原始矽顆粒的尺寸(大於 150 nm)， μSi 顆粒斷裂、破裂並最終粉末化，如圖 3A 中 SEM 顯微照片中的 1-5 微米顆粒所示。

【0107】在顯示初始鋰化的圖 4(b)中，固體-電解質交界(SEI) 403 形成於 cPAN 介面 402 上，且 μ Si 顆粒 401 片段化而不與剩餘複合材料電極電子或離子分離或者影響（打斷）形成的 SEI。

【0108】在顯示去鋰化的圖 4(c)中，片段化的矽顆粒 401 收縮，同時在整個迴圈期間不喪失網路連線性，避免絕緣和因此損失任何活性材料利用率。

【0109】圖 6A-6F 顯示迴圈前（圖 6A 和 6B）、完全初始鋰化後（圖 6C 和 6D）和驗證整個迴圈期間的“自包含片段化”機制/過程的第 16 次去鋰化迴圈後（圖 6E 和 6F）的 μ Si-PAN（8-2 重量比）電極的高解析度透射電子顯微鏡 (HR-TEM)顯微照片 600。HR-TEM 在 μ Si/PAN 陽極複合材料的截面上進行。顯微照片 600 顯示迴圈各階段處聚丙烯腈導電塗層與矽顆粒之間的強粘著和連接。圖 6E 和 6F 的顯微照片證實了“自包含片段化”機制，顯示斷裂的矽和所得尺寸減小的矽顆粒維持與聚合物塗層的接觸，允許複合材料中的高容量保持和電荷/品質轉移。

【0110】“混合型” μ Si 陽極複合材料

【0111】在一些實施方式中，可通過合併 μ Si 與常規活性材料來改善鋰離子電池組陽極中 μ Si 的利用。與純 Si 電極相比，這使得容量略有降低，但幫助最小化矽材料的缺陷（體積膨脹等）。

【0112】先前已將石墨電極中 μ Si 顆粒的混合物應用於商業實踐以提高陽極的容量。然而，該過程受限於只能納入最多 5%（以重量計）的 μ Si 活性材料。如上文所述，由於鋰化和去鋰化期間 Si 的巨大體積膨脹和收縮，超過 5% 限值的任何量都將破壞電極的網路。

【0113】然而，本發明所述的技術與這類含有大於 5%（以重量計）的 μSi 的混合的複合材料系統（如矽和石墨）相容。這些含有矽和常規活性材料如石墨的複合材料通常較易於加工和處理。本發明所述的自包含片段化機制可用於啟動混合的陽極複合材料中的 μSi 顆粒。這些材料可稱作“混合型”複合材料電極。

【0114】在一些實施方式中，混合型複合材料電極包含與常規活性材料聯用的 μSi 。合適的常規活性材料的示例包括但不限於納米矽、石墨、硬碳（‘不可石墨化’碳）、錫、鋳和/或其他金屬。該材料組合由前文所述可滲透鋰離子的膜包封，並獲得改善的迴圈性能。前文所述的自包含片段化機制不僅啟動 μSi 材料與其他碳和金屬的混合物，也允許在複合材料混合物中納入高 μSi 品質負載（高達 μSi 活性材料的 90%品質）。在一些實施方式中，該混合型複合材料電極可包含 5 至 95% 的 μSi 和 5 至 95% 的一種或多種常規活性材料。

【0115】可通過修改 μSi 材料的品質負載來根據容量需要調整混合型電極。例如，由 67% μSi 和 33% 石墨組成的混合型陽極將導致約 2200 mAh/g 活性材料的穩定比容量，如圖 7 和 8 所示。圖 7 顯示根據本發明所述實施方式的由 μSi 和石墨組成的混合型陽極的迴圈性能 700，所述混合型陽極包封在可透過鋰離子的 cPAN 膜中。具體而言，圖 7 顯示放電比容量和庫侖效率。

【0116】圖 8 顯示根據本發明所述實施方式的由 μSi 和石墨組成的混合型陽極的迴圈性能 800，所述混合型陽極包封在可透過鋰離子的 cPAN 膜中。具體而言，圖 8 顯示放電比容量和容積。圖 7 和 8 描述的迴圈性能 700 和 800 表明自

包含片段化機制能夠維持與所有 μSi 顆粒的接觸，同時還提供導電基質以在整個混合型陽極的迴圈期間維繫石墨的可逆迴圈。

【0117】 避免異位陽極預處理(Pre-Conditioning)的方法

【0118】 鋰金屬，包括穩定化的鋰金屬粉末(SLMP)，已被用作預鋰化(pre-lithiate)石墨陽極和矽陽極的實驗室工具。這類電極的預鋰化允許補償 SEI 形成期間的鋰攝取。先前已知的技術包括機械誘導的鋰化，通過該過程將 SLMP 在施加的壓力下置於陽極表面上以誘導陽極材料中的合金化或嵌入。該機械方法先前被視作是必須的，因為必須通過破碎/粉末化來“活化”SLMP 粉末。

【0119】 然而，根據本發明所述的實施方式，可製備並利用電解質組合物從而無需使用該機械方法。該組合物通常包含 RTIL（或改性的 RTIL）和鋰金屬粉末（如 SLMP）的混合物。該 RTIL 和/或改性的 RTIL 能夠“活化”SLMP 材料而無需機械應用。在一些實施方式中，該混合物包含 95 至 99.9 % RTIL 或改性的 RTIL 和 0.1 至 5% SLMP（以重量計）。任何合適的 RTIL 和 SLMP 都可用於該組合物中。

【0120】 原位處理的方法通常包括在 μSi 陽極材料存在的情況下提供上文所述的 RTIL 和 SLMP 的混合物以允許進行合金化和鋰化。在一些實施方式中，這涉及將混合物注射至電化學電池中。向電解質或隔膜(separator)中加入 SLMP 能夠補償 SEI 形成期間的鋰攝取。在另外的實施方式中，可在 μSi 陽極材料已經存在的情況下向 RTIL 電解質中加入 SLMP。在其他實施方式中，還可通過在建立全電池前將陽極置於 RTIL+SLMP 混合物浴中來進行處理。在一些實施方式中，可在建立電化學電池前向 μSi 陽極的表面添加混合物。

【0121】 可使用含有 RTIL+SLMP 混合物的鋁/鋰電池來展示上文所述處理技術的有效性。施加刺激 Li 離子全電池中充電的 4.5 V 電壓（相對於 Li/Li^+ ）在含有 RTIL+SLMP 電解質的電池中誘導鋁-鋰合金的形成，而向含有常規電解質的電池中加入 SLMP 不導致合金化，如圖 9 所示。圖 9 顯示充電至 4.5 V 持續 12 小時後取自 Al/Li 電池的鋁工作電極的顯微照片 900。向 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電解質中加入 SLMP 粉末、並隨後將該電解質注射至電池中導致形成 Li-Al 合金。這賦予 RTIL 電解質中 SLMP 的非機械活化。換言之，向 RTIL 中加入 SLMP 允許利用 SLMP。

【0122】 已在含有原始 μSi 陽極的全電池中展示了該技術。圖 10 顯示含有 RTIL 電解質的全電池的行為 1000。不含有 SLMP 電解質添加劑的微米 Si/NMC622 全電池在大於 C/5 的速率下顯示較差的穩定性，如圖 10 所示。相反地，含有 SLMP 電解質添加劑的微米 Si/NMC622 全電池在大於 C/5 的速率下顯示高度的穩定性。在較高的速率下，擴散誘導的應力導致陽極上 SEI 不穩定；較不穩健的 SEI 將分解。SLMP 提供額外的鋰來補償初始 SEI 形成期間的鋰攝取並形成能夠在高速率下具有回彈性的較穩定的 SEI。

【0123】 LMR 陰極和室溫離子液體電解質

【0124】 在一些實施方式中，在鋰離子電池中啟動長期高能量迴圈的方法包括使用室溫離子液體電解質以及富鋰錳(LMR)陰極。RTIL 電解質限制 LMR 氧化物母體結構的相變化，啟動鋰離子電池中的長期迴圈。電化學電池，如電池組，的形成方式為：製造陽極（負電極）和陰極（正電極）並將其置於僅允許離子電荷通過的隔膜層的兩側，同時迫使電子通過連接電極的外電路。

【0125】陰極指以下電極：電子通過該電極進入電化學電池。陰極不限於由特定材料形成。陰極可包含過渡金屬氧化物層，如過鋰化層（有時稱作富鋰錳氧化物）。在一些實施方式中，該過鋰化氧化物材料包括摻雜的過鋰化氧化物材料。摻雜的過鋰化氧化物材料是通過在過鋰化氧化物材料中包含陰離子摻雜劑或陽離子摻雜劑來形成的。示例性陰離子摻雜劑包括鹵素，如氟、氯和溴或其組合。示例性陽離子摻雜劑包括諸如硼、鋁、鋅、鎘、鈦、鈣和鎂的元素或其組合。在一些實施方式中，過鋰化氧化物材料的百分比是陰極重量的約 80% 至陰極重量的約 95%。

【0126】室溫離子液體在電化學電池中以電解質的形式發揮功能。室溫離子液體是熔點低於環境溫度的任意鹽。在一些實施方式中，室溫離子液體包括 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)。 PYR_{13} 是 N-甲基-N-丙基吡咯烷鎂，其由吡咯烷的質子化形成。FSI 是陰離子雙(氟磺酰基)磺亞胺。

【0127】在一些實施方式中，室溫離子液體包含氟化助溶劑添加劑。氟化助溶劑添加劑是一種第二溶劑，其經添加以增強主要溶劑的溶解力。適用於與室溫離子液體聯用的示例性氟化助溶劑添加劑包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)和二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯(DFDEC)。氟代碳酸乙烯酯是一種氟化環碳酸酯。用於鋰離子電池組中時，其促進形成在電解質中不可溶的薄且穩定的固體電解質交界層，繼而提高鋰離子電化學電池的迴圈效率。

【0128】先前的研究報導了 300-400 nm 的過鋰化氧化物粒徑，而若干研究報導了使用較大粒徑(0.6-1.2 μm)來故意阻礙層狀至尖晶石相變化。因為相變化在與液體電解質接觸的過鋰化氧化物顆粒的表面處開始，所以較大的粒徑導致

的較低的暴露的表面積降低了容量衰減和相變化的速率。圖 11 顯示二次粒徑範圍為 3 - 20 μm 且一次粒徑範圍為 200-400 nm 的 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 材料（由詹森控制公司(Johnson Controls)提供）的顯微照片 1100。在這一相對小粒徑的情況下，迴圈資料更具有實質性(substantial)。

【0129】 圖 12 顯示在室溫離子液體 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)電解質和常規有機 EC/DEC (1M LiPF_6)電解質中迴圈的 $(0.35)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (0.65)\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ （或 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ ）半電池的數據 1200。圖 12 中的比電容標準化至活性材料品質。該資料顯示室溫離子液體中富鋰材料的意料之外的出色迴圈，這歸因於長期迴圈期間層狀至尖晶石相變化的阻礙。室溫離子液體電解質中迴圈的半電池維持其電容的 85%（從 1C 迴圈的開始計算至 1000 次迴圈），而有機電解質中迴圈的半電池在 1000 次迴圈後僅維持其 1C 電容的 30%。

【0130】 該出色的電化學可逆性是由長期迴圈期間減少的相變化導致的。圖 13 和圖 14 顯示的 XRD 譜確認了這一假定。圖 13 顯示在含有有機 EC/DEC (1M LiPF_6)電解質的半電池中迴圈 0、2、5、10、25、50、100、500 和 1000 次迴圈的 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 的 XRD 譜 1300，而圖 14 顯示在含有室溫離子液體 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)電解質的半電池中迴圈 0、2、5、10、25、50、100、500 和 1000 次迴圈的 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 的 XRD 譜 1400。在兩組譜中都明顯的是早期迴圈的 (1-10)迴圈期間 20-25° 2θ 之間峰的缺失和約 46° 2θ 處 [104] 峰的分裂。這伴隨朝向較低角度的峰漂移。在早期迴圈期間，這些現象指示富鋰材料的“活化”，這是迴圈中的必需步驟（首先充電至大於 4.6 V（相對於 Li/Li^+ ）），導致在活性材料顆粒的表面處形成正方尖晶石相[C2/m]以及在缺失來自顆粒表面的 Li_2O

時的氧析出。該資料表明，過鋰氧化物材料在室溫離子液體和有機電解質中通過類似的機制活化。最顯著的是，在室溫離子液體中至 1000 次迴圈時材料結構的意料之外的保留，而在有機電解質中 1000 次迴圈後 XRD 峰顯著變形。該行為表明，有機電解質中迴圈的材料中連續的相變化以及作為主要相的尖晶石 LiMn_2O_4 的析出，而相變化在室溫離子液體中受到阻礙。

【0131】為進一步研究兩種電解質中過鋰氧化物的早期迴圈期間表現出的材料行為，圖 15 顯示了來自異位元拉曼光譜研究的結果。圖 15 顯示 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電解質 (左) 和常規 EC/DEC (1M LiPF_6) 電解質 (右) 中 0、2 和 50 次迴圈後 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 電極 (85:7.5:7.5 et. % OLO:PVDF:AB) 的拉曼光譜 1500。拉曼光譜有助於理解電極中的 Li-O 鍵合環境，以得到關於該材料的晶體結構的資訊。 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ 和 EC/DEC 電解質系統都描述最初 50 次迴圈期間類似的結構變化；然而，這些變化在有機電解質中迴圈的電極中顯著得多。未迴圈的樣品顯示 600 cm^{-1} 和約 485 cm^{-1} 處兩個主要的伸展(stretch)。這些峰被分別命名為 A_{1g} (其描述金屬-O 鍵的對稱伸展) 和 E_g (其描述對稱鍵變形)。 A_{1g} 峰相對尖銳且沒有任何分裂，表示具有[R-3m]對稱性的層狀結構中 Li_2MnO_3 樣富 Mn 區域與 LiMnO_2 區域非常好地混合。然而，在 50 次電化學迴圈後，這些模式在樣品中發生變化。 A_{1g} 峰開始分裂為 600 cm^{-1} 和約 630 cm^{-1} 處兩個不同的 A_{1g} 峰。該分離在有機電解質中迴圈的電極中顯著得多。兩個 A_{1g} 峰之間的明確區別表示存在兩種不同的局部金屬-O 排列。這使人聯想到尖晶石和層狀相的混合特性。約 630 cm^{-1} 處的峰因此強烈地表明存在尖晶石樣陽離子排序。約 600 cm^{-1} 和 485 cm^{-1} 處的峰暗示層狀特性。在有機電解質中迴圈 50 次的樣品中，我們可以清楚地觀察到，與室溫離子液體中迴圈的那些相比，代表層狀特性的峰減弱。

第 25 頁，共 48 頁(發明說明書)

拉曼光譜資料 1500 顯示，兩種電解質中的電極在與富鋰材料活化相關的早期迴圈期間都經歷相變化，而 50 次迴圈後的相變化在室溫離子液體中的顯著性大大減少。

【0132】 使用基於 FSI 的室溫離子液體電解質產生的這類改進的性能的原因可能是富鋰錳層狀氧化物材料和電解質之間有利的表面化學和介面相容性。碳酸鹽電解質，包括含有 LiPF_6 的那些，在電化學電池充電期間經歷氧化分解，形成酸性 H^+ 和 HF 物質。隨後，這些質子促進 Mn^{3+} 的歧化，加速 Mn 的溶解並導致容量和電壓衰退（這困擾富鋰錳氧化物化學）。還應注意以下事實：富鋰錳氧化物材料的正方尖晶石相在酸性環境中更熱力學穩定。此外，陰極上厚固體電解質交界層的累積和受到酸性物質攻擊容易損傷電極/電解質介面，誘導降低容量和速率性能的大電荷傳遞電阻(R_{ct})。電化學阻抗譜(EIS)用於直接探測室溫離子液體電解質和常規有機電解質中富鋰錳氧化物半電池迴圈期間的 R_{ct} 變化，如圖 16 所示。圖 16 顯示 LMR 半電池的 EIS 1600，其在完全充電下運行，並在 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電解質（左）和常規 EC/DEC (1M LiPF_6) 電解質（右）中迴圈。清楚的是，在室溫離子液體電解質中迴圈的電池顯示較低的 R_{ct} ，而在有機電解質中迴圈的電池具有較高的 R_{ct} ，其在整個迴圈期間增加。這表明，相對於富鋰錳氧化物電極， $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電極是高度穩定的，形成有利的固體-電解質交界並允許高性能和長期迴圈。

【0133】 因為已知高速率迴圈使得富鋰錳氧化物有機電解質對的劣化作用更嚴重，所以進行了速率研究以比較 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 和 EC/DEC (1M LiPF_6) 中 $(.35)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (0.65)\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 陰極的速率性能 1700，如圖 17 所示。

在高速率下迴圈後含有有機電解質的電池表現出較快的容量衰退，而含有室溫離子液體電解質的電池維持穩定。這表明，在有機電解質中高速率下的相變化及其結果更嚴重，而室溫離子液體成功地緩解了這些問題。

【0134】已開發策略來增強 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電解質中富鋰錳氧化物材料的早期迴圈行為。在仔細查看初步電化學表徵資料後，清楚的是， Li_2MnO_3 材料的早期階段活化，伴隨 LiR_1O_2 組分的早期相變化，即使在基於鹽亞胺的室溫離子液體電解質中也會發生。不嘗試使用富鋰錳氧化物活性材料的直接表面改性來減少早期迴圈相變化，而是顯示：通過在初始充電期間利用旨在立即鈍化富鋰錳氧化物表面的電解質添加劑，改善了富鋰錳氧化物/室溫離子液體系統的性能。因此，這些材料允許在早期迴圈期間調節富鋰錳氧化物/室溫離子液體對的介面相容性。

【0135】除了表徵室溫離子液體電解質中 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 的穩定性相關的結晶學和相變化機制外，還顯示了與納米線矽陽極配對的全電池中該材料的意想不到的和改善的性能，其中納米線包被有環化聚丙烯腈的薄層。

【0136】圖 18 中顯示有機和室溫離子液體電解質中 SiNW-cPAN/OLO 全電池的性能。圖 18 顯示與 SiNW-cPAN 陽極配對並在 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI、0.5M LiPF_6) 和 EC/DEC (1M LiPF_6) 電解質中迴圈的 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ (85:7.5:7.5 et. % OLO:PVDF:AB) 陰極的全電池資料 1800。比容量標準化至總活性材料品質（即 SiNW 和 OLO 活性材料的品質）。SiNW/ $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ /OLO 全電池的行為表明高能密鋰離子電池組的可能性。

【0137】在將該系統實施為商業化 18650 形數(form-factor)鋰離子電池組時，獲得了電極水準和電池組水準的若干顯著進步。在電極水準上，三項進步是值得注意的。首先，所需的陰極電活性材料比現有技術陰極材料少 1.4 倍。其次，所需的陽極電活性材料比現有技術陽極材料少超過 7 倍。第三，在電池中獲得相同能含量所需的總電活性材料比現有技術 18650 電池少超過 8 倍。在電池組水準上，對於與現有技術 18650 電池中目前發現的電活性材料相同的品質，所述系統能夠實現至少 85%的能密度提高。

【0138】圖 19 顯示一種電化學電池 1900，包含陽極 100、含有過渡金屬氧化物層 1904 的陰極 1902，以及室溫離子液體 1906 以偶聯陽極 200 與陰極 1902。運行中，電化學電池 1900 將化學能轉化為電能。在一些實施方式中，電化學電池 1900 是可充電鋰離子電化學電池。

【0139】在圖 1 所示和上文所述的一個實施方式中，陽極 100 是適用於與電化學電池 1900 連接的示例性陽極。在能量儲存和轉化裝置如可充電鋰離子電化學電池中使用時，陽極 100 是正常使用期間（鋰陽離子形式的）正電荷流入其中的電極。在一些實施方式中陽極 100 包含包被於環化聚丙烯腈 1910 中的一條或多條矽納米線 1908。矽納米線是直徑約一納米數量級的基本為矽的納米結構。

【0140】陰極 1902 是以下電極：電子通過該電極加入電化學電池 1900。在一些實施方式中，陰極 1902 包含過渡金屬氧化物層 1904，如過鋰化氧化物層（有時稱作富鋰錳氧化物）。在一些實施方式中，電化學電池 1900 包含具有式 $(x)\text{Li}_2\text{MnO}_2(1-x)\text{LiR}_1\text{O}_2$ 的過渡金屬氧化物層 1904，其中 R_1 是 Mn、Ni、Co，且

x 大於零且小於一。在一些實施方式中，x 是約 0.1、約 0.2、約 0.3、約 0.4，或約 0.5。在一些實施方式中，過渡金屬氧化物層 1904 具有式 $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 。在一些實施方式中，過渡金屬氧化物層 1904 具有式 $(0.35)\text{Li}_2\text{MnO}_3(0.65)\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 。

【0141】室溫離子液體 1906 的功能是電化學電池 1900 中的電解質。在一些實施方式中，室溫離子液體 1906 包含 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)。在一些實施方式中，LiFSI 的濃度為 1.2M。在一些實施方式中，室溫離子液體 1906 包含基於鹽亞胺的離子液體。基於鹽亞胺的離子液體包含 FSI 陰離子。在一些實施方式中，室溫離子液體 1906 包含氟化助溶劑添加劑。在一些實施方式中，該氟化助溶劑添加劑增強室溫離子液體 1906 的溶解力。適用於與室溫離子液體 1906 聯用的示例性氟化助溶劑添加劑包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)和二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯(DFDEC)。

【0142】圖 20 顯示一種電化學電池 2000，包含陽極 2010、含有過鋰化氧化物層 2030 的陰極 2020，以及有機電解質 2040 以偶聯陽極 2010 與陰極 2020。有機電解質不包括室溫離子液體。在一些實施方式中，陰極 2010 包含一個或多個活性材料顆粒 2050，一個或多個活性材料顆粒 2050 中的每一個都具有約 1 至約 50 微米的直徑，且一個或多個活性材料顆粒中的每一個都被可透過鋰離子 2070 的膜 2060 包封。在一些實施方式中，過鋰化氧化物層 2030 具有式 $(x)\text{Li}_2\text{MnO}_2(1-x)\text{LiR}_1\text{O}_2$ ，其中 R_1 是 Mn、Ni 或 Co，且 x 大於零且小於一。

【0143】電解質添加劑

【0144】 氟代碳酸乙烯酯(FEC)和二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯(DFDEC)是示例性氟化助溶劑添加劑。氟化鋰(LiF)、四氟硼酸鋰(LiBF₄)、二氟草酸硼酸鋰(LiDFOB)、六氟磷酸鋰(LiPF₆)和二氟硫酸硼酸鋰(LiDFSO₄B)是示例性氟化鋰鹽添加劑。這類電解質添加劑預期是“犧牲性的(sacrificial)”，在充電後形成更穩定的介面，這可降低 Mn-溶解和結構劣化，同時最有利地幫助維持 Mn⁴⁺價狀態。

【0145】 向 PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI)電解質中添加氟代碳酸乙烯酯是一種改進早期迴圈壽命性能的有效策略。圖 21A 顯示在純 RTIL 電解質中迴圈的 LMR 半電池的電壓分佈 2100A。圖 21B 顯示在具有氟化添加劑 LiPF₆的電解質中迴圈的 LMR 半電池的電壓分佈 2100B。圖 21C 顯示在 RTIL+LiPF₆中迴圈的電池的能量保持 2100C。圖 21D 顯示在 FEC 中迴圈的 LMR 半電池的電壓分佈 2100D。如圖 21A-21D 所示，向 PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI)中添加 10%體積氟代碳酸乙烯酯使得富鋰錳氧化物材料的電壓跡線(voltage trace)中小於 3.0 V 跌落的增長減少，其在不使用氟代碳酸乙烯酯時在第 100 次迴圈處開始。10%氟代碳酸乙烯酯電解質中的容量略低，但這是由電極表面上氟代碳酸乙烯酯分解產物的積累導致的。通過使用 5%體積氟代碳酸乙烯酯電解質組合物可提高容量，如圖 21D 所示。

【0146】 介面化學成分

【0147】 圖 22A-22C 顯示在各電解質（常規電解質、離子液體電解質、改性的離子液體電解質）中迴圈後 CEI 的化學成分的 X 射線光電子能譜(XPS)研究。圖 22A 顯示在 EC/DEC (1M LiPF₆)電解質中迴圈後在 LMR 電極上形成 CEI 的主要元素組分的 XPS 分析 2200A(包括碳、氟、氧、錳和鎳)。圖 22B 顯示在 PYR₁₃FSI (1.2M LiFSI)電解質中迴圈後在 LMR 電極上形成 CEI 的主要元素組分的 XPS 分

析 2200B。圖 22C 顯示在 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI、0.1M LiPF_6) 電解質中迴圈後在 LMR 電極上形成 CEI 的主要元素組分的 XPS 分析 2200C (包括碳、氟、氧、氮和硫)。圖 22D 顯示 XPS 深度分佈 2200D，其突出顯示在圖 22A-22C 的各電解質中形成的 CEI 中的氟含量。

【0148】通過 LMR-電解質介面的所存在氟含量的 XPS 深度分佈顯示 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI、0.1M LiPF_6) 電解質在原位建立高度氟化 CEI 的能力 (電化學迴圈期間)，顯示氟含量隨著接近 LMR 表面而增加，如圖 22D 所示。這表明高電壓下 LiPF_6 添加劑的犧牲性質和優先分解。貫穿常規電解質中形成的 CEI 的過渡金屬 (TM: Ni、Mn) 的證據非常重要，如圖 22A 所示。相反地，在 40 nm 深度前 TM 跡線未出現在氟化 RTIL 中形成的 CEI 中。這指示與改性的 RTIL 相比常規電解質中高得多的 TM 浸出程度，並且還表明優化的 RTIL 電解質中形成的薄、40-80 nm 厚度 CEI (發現常規電解質中形成的 CEI 的厚度為大於 150 nm)。圖 22A-22C 中提供的 XPS 譜去卷積顯示在各測試的電解質中形成的 CEI 上發現的分子組分。其中在含有 LiPF_6 鹽的電解質中發現了 LiF。改性的 RTIL 和常規電解質中形成的 CEI 都含有大量有利的氟化化合物 (LiF)，而 EC 和 DEC 分解的寄生性副產物 (parasitic byproduct) 可能攻擊 LMR 表面並使相變換和 TM 溶解惡化。通過在 EC/DEC (1M LiPF_6) 電解質中迴圈的樣品的 CEI 中發現的 C-F 鍵的形成推斷出有機電解質中的 H^+ 形成。基於該介面特徵，有利的 LMR/改性的 RTIL 介面行為可通過重度氟化介面的原位形成來誘導，其利用犧牲性鹽添加劑的分解產物和 LMR 晶格之間化學相互作用和高電壓基於 RTIL 的電解質的電化學特性。

【0149】高解析度顯微鏡：結晶學

【0150】 通過高解析度顯微鏡直接觀察相穩定性是確認觀察到的 LMR 能量保持背後所提出的介面機制的最有效的方式。為研究 LMR 和改性的 RTIL 之間原位形成的 CEI 的物理意義，在常規和改性的 RTIL 電解質中經歷 1 和 100 次迴圈後在電極樣品上進行高解析度透射電子顯微鏡(HR-TEM)觀察，如圖 23 所示。凸緣 23 顯示迴圈後的 LMR 顆粒的晶體分析。常規 RTIL 電解質中迴圈的 LMR 顆粒的 HR-TEM 圖像 2300 顯示於圖 23 的左上方和左下方。常規有機電解質中迴圈的 LMR 顆粒的 HR-TEM 圖像 2300 顯示於圖 23 的右上方和右下方。

【0151】 HR-TEM 圖像 2300 是迴圈 100 次的 LMR 顆粒的外邊緣。LMR 顆粒中形成的表面重建層(SRL)延伸至顆粒的內部，但其定位仍局限於顆粒邊緣。與常規電解質中至少 20 nm 相比，改性的 RTIL 中迴圈的樣品中形成的 SRL 延伸至僅 5-10 nm 的厚度。快速傅裡葉變換(FFT)分析鑒定到顆粒中心處的層狀區域和貫穿常規電解質中迴圈的顆粒和顆粒邊緣處的尖晶石樣結構。在常規電解質中迴圈的 LMR 顆粒中發現的相對無序非常重要；高度不規則表面是可見的，其可能由電解質分解副產物和顆粒破裂的持續攻擊所導致，伴隨看似無定形結構域的證據。由於形成的尖晶石交互生長在主體結構(bulk structure)中佔據優勢，嚴重的張力和晶格畸變（由於尖晶石晶體中 Mn^{3+} 的存在而誘導的薑-泰勒(Jahn-Teller)作用）導致形成具有難以區分的 FTT 的無定形區域。在常規電解質中進行 100 次迴圈後，尖晶石/無定形區域在主體和顆粒邊緣處都佔據優勢，而在改性的 RTIL 中迴圈的 LMR 顆粒在除顆粒邊緣處以外都保留其層狀結構。

【0152】 該 TEM 分析允許直接觀察改性的 RTIL 電解質中增加的 LMR 相穩定性。TEM 成像證實上述表徵，發現早期迴圈期間 SRL 的活化和形成，同時顯示 LMR 顆粒的主體中長期相穩定性的證據。

【0153】 富鎳(NMC)氧化物陰極

【0154】 旨在使用 the $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ 材料解決上述問題的大多數努力都嘗試使用複雜的表面改性鈍化電極-電解質介面，通常使用導電聚合物。雖然導致迴圈穩定性的顯著改善，但這類改進不足以進行商業應用，所述商業應用需要超過 1000 次迴圈的高度穩定性。

【0155】 通過觀察困擾富鎳材料的相變化和金屬溶解的起源提出了本發明所示工作背後的假說。該相變化與 Mn^{3+} 和 Ni^{3+} 的歧化期間形成的 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 離子的溶解緊密相關，且已知還導致層狀至尖晶石相變化相關的 Mn 和 Ni 遷移。這些機制與最常見用於研究高電壓材料的有機電解質的分解密切相關。碳酸鹽電解質，包括含有 LiPF_6 的那些，在 4.4 V（相對於 Li/Li^+ ）以上電池組充電期間經歷氧化分解，形成酸性 H^+ 和 HF 物質。隨後，這些質子促進 Mn^{3+} 和 Ni^{3+} 的歧化，加速 Mn 和 Ni 的溶解/遷移並導致為富鎳化學帶來惡名的容量衰退。還應注意以下事實：氧化物材料的尖晶石相在酸性環境中更熱力學穩定。此外，陰極上厚固體電解質交界層的累積和受到酸性物質的攻擊容易損傷電極/電解質介面，誘導降低容量和速率性能的大電荷傳遞電阻(R_{ct})。

【0156】 合成高純度 FSI 化合物的能力是最新發展。常規技術通常不利用這些高純度電解質材料。通過穩定富鎳陰極-電解質介面，降低了使用 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電解質的電活性材料的金屬溶解速率。在富鎳氧化物材料中實現穩

定容量的僅有的已知方式是降低或消除至鋰位元點的金屬離子遷移和金屬溶解導致的活性材料損失。

【0157】 通過利用基於鹽亞胺的 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電解質，以及氟化電解質添加劑，可成功地穩定富鎳氧化物陰極材料。在 2.5-4.2 V (相對於 Li/Li^+) 之間迴圈時，該電解質系統允許 1C 的高速率下 100% 的容量保持，持續大於 150 次迴圈。此外，該基於鹽亞胺的電解質中 2.5-4.5 V (相對於 Li/Li^+) 之間的迴圈允許超過 100 次迴圈時 1C 速率下 100% 的容量保持。據發明人所知，這是首次在長期迴圈期間顯示富鎳氧化物材料的 100% 容量保持。

【0158】 回到圖 2，陰極 205 包含過渡金屬氧化物材料 207。適用於與形成陰極 205 聯用的示例性過渡金屬氧化物材料 207 包括過鋰化氧化物材料和富鎳氧化物材料。

【0159】 陰極 205 是以下電極：放電期間電子通過該電極進入能量儲存裝置 201。陰極 205 不限於由特定材料形成。在一些實施方式中，陰極 205 包含過渡金屬氧化物材料 207，如具有式 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{R}_w)\text{O}_2$ ($x+y+z+w=1$, $x>1/3$, $\text{R}=\text{鋁或其他金屬}$) 的富鎳氧化物材料。在一些實施方式中，該富鎳氧化物材料包括 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (“NMC622” 或 “NMC[622]”)、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ (“NMC811” 或 “NMC[811]”)，或 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (“NCA”)。

【0160】 在一些實施方式中，該富鎳氧化物材料包括摻雜的過鋰化氧化物材料。通過在富鎳氧化物材料中包含陰離子摻雜劑或陽離子摻雜劑來形成摻雜的過鋰化氧化物材料。示例性陰離子摻雜劑包括鹵素，如氟、氯和溴或其組合。示例性陽離子摻雜劑包括諸如硼、鋁、鋅、鉻、鈦、鈣和鎵的元素或其組合。

在一些實施方式中，富鎳氧化物材料的重量百分比是陰極重量的約 80%至陰極重量的約 90%。在一些實施方式中，陰極 205 經歷預處理。預處理包括在材料或顆粒上形成包含碳、鋰、氟、硫和氧的薄膜。可以對富鎳氧化物材料或顆粒和過鋰化合物材料或顆粒進行預處理。示例性預處理方法包括通過分子層沉積、原子層沉積、浸塗和蝕刻來塗覆材料或顆粒。分子層沉積和原子層沉積預處理方法誘導材料或顆粒表面上的化學反應，其形成具有特定組成的薄膜。反應前體的選擇基本確定了薄膜組成。浸塗指通過將材料或顆粒依次浸入反應物中來形成所需薄膜的過程。蝕刻利用酸，如氫氟酸或硫酸，來改變材料或顆粒的表面並誘導富氟/硫表面組成。酸蝕刻導致的薄膜厚度通常小於約 10 納米，而對於分子層沉積、原子層沉積和浸塗方法，薄膜的厚度受到所進行反應次數的控制。因此，分子層沉積、原子層沉積和浸塗促使形成厚度為數百納米的薄膜。

【0161】 基於鹽亞胺的室溫離子液體

【0162】 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)是一種示例性基於鹽亞胺的室溫離子液體 209，其適用於與圖 2 所示的能量儲存裝置 201 聯用。 PYR_{13} 是通過吡咯烷的質子化作用形成的 N-甲基-N-丙基吡咯烷鎢。FSI 是陰離子雙(氟磺鹽基)鹽亞胺。在一些實施方式中，LiFSI 的濃度為 1.2 M。室溫離子液體的功能是能量儲存裝置 201 中作為電解質。室溫離子液體是熔點低於環境溫度的任何鹽。適用於與能量儲存裝置 201 聯用的示例性基於鹽亞胺的室溫離子液體包括含有 FSI 陰離子或 TFSI 陰離子的室溫離子液體。在一些實施方式中，基於鹽亞胺的室溫離子液體 209 包含添加劑或共溶劑。適用於與一些實施方式聯用的示例性添加劑包括六氟磷酸鋰和鋰鹽。共溶劑添加劑是一種第二溶劑，其經添加以增強主要溶劑

的溶解力。在一些實施方式中，氟化共溶劑添加劑增強基於鹽亞胺的室溫離子液體 209 的溶解力。適用於與一些實施方式聯用的示例性共溶劑包括氟化共溶劑如氟代碳酸乙烯酯(FEC)和二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯(DFDEC)。氟代碳酸乙烯酯是一種氟化環碳酸酯。用於鋰離子能量儲存裝置、化學電池或電池組時，氟代碳酸乙烯酯促使形成薄且穩定的固體電解質交界層，其不溶於電解質中，繼而提高鋰離子電化學電池的迴圈效率。

【0163】 方法

【0164】 圖 24 顯示用於形成陰極的方法 2400 的流程圖。在一些實施方式中，方法 2400 包括混合聚合物與活性材料以形成聚合物活性材料混合物（方框 2410），合併該聚合物活性材料混合物與溶劑以形成漿料（方框 2420），將該漿料平整至集電器上（方框 2430），以及將包含漿料的集電器在氫氣下加熱至約 200 至 500 攝氏度（方框 2440）。在一些實施方式中，混合聚合物和活性材料以形成聚合物活性材料混合物包括混合聚丙烯腈和一種或多種直徑為約 1 微米至約 50 微米的矽顆粒。在一些實施方式中，合併聚合物和溶劑以形成漿料包括合併聚丙烯腈和二甲基甲醯胺以形成漿料。

【0165】 圖 25 顯示方法 2500 的流程圖，包括對具有起始電子特性組且包含具有一種或多種矽顆粒的陰極的電化學電池在需要該起始電子特性組的第一應用中放電（方框 2510），對電化學電池再次充電並粉碎一種或多種矽顆粒直至一種或多種矽顆粒中的每一個都被破碎為多個直徑為約 10 納米至約 150 納米的粉碎的顆粒（方框 2520），並在粉碎一種或多種矽顆粒後在第二應用中成功

地使用該電化學電池，該第二應用需要與起始電子特性組基本類似的電子特性，該第二應用可以是該第一應用（方框 2530）。

【0166】圖 26 顯示方法 2600 的流程圖，包括對包含具有鋰位元點和過渡金屬離子的電極的能量儲存裝置充電（方框 2601），對該能量儲存裝置進行放電（方框 2603），以及消除該能量儲存裝置的充電和該能量儲存裝置的放電期間基本所有過渡金屬離子至鋰位元點中的遷移（方框 2605）。

【0167】圖 27 顯示方法 2700 的流程圖，包括對包含具有鋰位元點和過渡金屬離子的電極的能量儲存裝置充電至約 4.2 伏至約 5.0 伏（方框 2701），對該能量儲存裝置進行放電（方框 2703），以及消除該能量儲存裝置的充電和該能量儲存裝置的放電期間基本所有過渡金屬離子至鋰位元點中的遷移（方框 2705）。

【0168】圖 28 顯示在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法 2800 的流程圖。該方法包括在基本所有的一個或多個過鋰氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 2801）。

【0169】圖 29 顯示在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法 2900 的流程圖。該方法包括對電池組進行充電和放電以在基本所有的一個或多個過鋰氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 2901）。

【0170】圖 30 顯示在包含具有一個或多個過鋰氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法 3000 的流程圖。該方法包括預處理電極以在基本所有

的一個或多個過鋰化合物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 3001）。

【0171】圖 31 顯示在包含具有一個或多個過鋰化合物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法 3100 的流程圖。該方法包括在基本所有的一個或多個過鋰化合物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 3101），以及阻斷一種或多種酸性物質對一個或多個過鋰化合物顆粒的表面降解（方框 3103）。

【0172】圖 32 顯示在包含具有一個或多個過鋰化合物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法 3200 的流程圖。該方法包括對電池組進行充電和放電以在基本所有的一個或多個過鋰化合物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 3201），以及阻斷一種或多種酸性物質對一個或多個過鋰化合物顆粒的表面降解（方框 3203）。

【0173】圖 33 顯示一種電池組中的方法 3300 的流程圖，該電池組包含具有以下晶體結構的過鋰化合物材料：該晶體結構包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。該方法包括維持基本所有的一個或多個錳離子的錳氧化狀態（方框 3301），以及維持基本所有的一個或多個鎳離子的鎳氧化狀態（在電池組的充電和放電期間）（方框 3303）。

【0174】圖 34 顯示運行期間析出一定量氧的電池組中方法 3400 的流程圖，該電池組包含具有過鋰化合物材料的電極，該方法用於降低電池組運行期間

從過鋰氧化物材料中析出的氧的量。該方法包括在電極上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 3401）。

【0175】圖 35 顯示包含一個或多個過鋰氧化物顆粒的電池組中的方法 3500 的流程圖，一個或多個過鋰氧化物顆粒中的每一個都具有以下晶體結構：該晶體結構包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。該方法包括維持基本所有的一個或多個錳離子的錳氧化狀態（方框 3501），以及維持基本所有的一個或多個鎳離子的鎳氧化狀態（通過在基本所有的一個或多個過鋰氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜）（方框 3503）。

【0176】圖 36 顯示通過對包含電極的電池組進行充電和放電在包含過鋰氧化物材料的電極上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜的方法 3600 的流程圖。該方法包括在電池組的充電和放電期間將電極暴露於基於醯亞胺的室溫離子液體（方框 3601）。

【0177】圖 37 顯示在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法 3700 的流程圖。該方法包括在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 3701）。

【0178】圖 38 顯示在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法 3800 的流程圖。該方法包括對電池組進行充電和放電以在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜（方框 3801）。

【0179】圖 39 顯示在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極的電池組中形成組成物的方法 3900 的流程圖。該方法包括預處理電極以在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜(方框 3901)。

【0180】圖 40 顯示在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法 4000 的流程圖。該方法包括在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜(方框 4001)，以及阻斷一種或多種酸性物質對一個或多個過鋰化氧化物顆粒的表面降解(方框 4003)。

【0181】圖 41 顯示在包含具有一個或多個富鎳氧化物顆粒的電極和含有一種或多種酸性物質的電解質的電池組中形成組成物的方法 4100 的流程圖。該方法包括對電池組進行充電和放電以在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜(方框 4101)，以及阻斷一種或多種酸性物質對一個或多個過鋰化氧化物顆粒的表面降解(方框 4103)。

【0182】圖 42 顯示包含具有以下晶體結構的富鎳氧化物材料的電池組中的方法 4200 的流程圖，該晶體結構包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。該方法包括維持基本所有的一個或多個錳離子的錳氧化狀態(方框 4201)，以及維持基本所有的一個或多個鎳離子的鎳氧化狀態(在電池組的充電和放電期間)(方框 4203)。

【0183】圖 43 顯示包含一個或多個過鋰化氧化物顆粒的電池組中的方法 4300 的流程圖，一個或多個過鋰化氧化物顆粒中的每一個都具有以下晶體結構：

該晶體結構包含一個或多個錳離子和一個或多個鎳離子，其中一個或多個錳離子中的每一個都具有錳氧化狀態且一個或多個鎳離子中的每一個都具有鎳氧化狀態。該方法包括維持基本所有的一個或多個錳離子的錳氧化狀態(方框 4301)，以及維持基本所有的一個或多個鎳離子的鎳氧化狀態(通過在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜)(方框 4303)。

【0184】圖 44 顯示通過對包含電極的電池組進行充電和放電在包含富鎳氧化物材料的電極上形成包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜的方法 4400 的流程圖。該方法包括在電池組的充電和放電期間將電極暴露於基於鹽亞胺的室溫離子液體(方框 4401)。

【0185】組成物

【0186】圖 45 顯示包含在電極 4503 上形成的薄膜 4501 的組成物的示意圖，薄膜 4501 包含氟、氧、硫、碳和鋰，電極 4503 包含過鋰氧化物材料 4505。在一些實施方式中，該過鋰氧化物材料包含 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ ，(M=Mn、Ni、Co)，且 $(0 < x < 1)$ 。在一些實施方式中，該過鋰氧化物材料包含 $(0.35)\text{Li}_2\text{MnO}_3(0.65)\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 。該薄膜的厚度可以不同。在一些實施方式中，該薄膜的厚度 4507 為約 2 納米至約 200 納米。雖然該薄膜主要包含氟、氧、硫、碳和鋰，但該薄膜還可包含痕量元素。痕量元素是樣品中少量存在且基本不影響樣品性質的元素。可包含在薄膜內的示例性痕量元素包括氮、磷、硼和一種或多種鹵素。

【0187】圖 46 顯示包含在電極 4603 上形成的薄膜 4601 的組成物的示意圖，薄膜 4601 包含氟、氧、硫、碳和鋰，電極 4603 包含富鎳氧化物材料 4605。在

一些實施方式中，該富鎳氧化物材料包含 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, $x>1/3$)。

在一些實施方式中，該富鎳氧化物材料包含 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 。該薄膜的厚度

可以不同。在一些實施方式中，該薄膜的厚度 4607 為約 2 納米至約 200 納米。

雖然該薄膜主要包含氟、氧、硫、碳和鋰，但該薄膜還可包含痕量元素。痕量

元素是樣品中少量存在且基本不影響樣品性質的元素。可包含在薄膜內的示例

性痕量元素包括氮、磷、硼和一種或多種鹵素。

【0188】電極和組成

【0189】圖 47 顯示包含具有暴露的表面 4705 的一個或多個顆粒 4703 的過鋰氧化物複合材料電極 4701 中組成物的示例的示意圖。如果放大到宏觀尺寸，則該一個或多個顆粒中的每一個都類似於一塊鵝卵石且其一的暴露的表面是當其浸入液體時會與液體接觸的任何表面。該組成物包含在這些一個或多個顆粒 4703 的基本每一個的暴露的表面 4705 上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 4707。

【0190】圖 48 顯示具有表面 4803 的電極 4801 的示例的示意圖。電極 4801 是多孔的且該表面延伸至電極 4801 的內部。該電極包含：包含過鋰氧化物材料的一種或多種活性材料 4805、導電材料 4807 以傳輸電子、包含聚合物的粘合劑 4809，粘合劑 4809 旨在粘合包含過鋰氧化物材料的一種或多種活性材料 4805 和在電極的表面 4803 上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 4811。

【0191】圖 49 顯示包含電極 4901 的組成物的示例的示意圖，電極 4901 包含一個或多個過鋰氧化物顆粒 4903 和在基本所有的一個或多個過鋰氧化物顆粒 4903 上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 4905。

【0192】圖 50 顯示一個電極的示例的示意圖，該電極包含：包含一個或多個過鋰氧化物顆粒 5003 的一種或多種活性材料 5001、導電材料 5005 以傳輸電子、包含聚合物的粘合劑 5007。粘合劑 5007 粘合包含一個或多個過鋰氧化物顆粒 5003 的一種或多種活性材料 5001 和導電材料 5005。包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 5009 形成於基本所有的一個或多個過鋰氧化物顆粒 5003 上。

【0193】圖 51 顯示通過在特定條件下將包含過鋰氧化物材料 5105 的電極 5103 暴露於基於鹽亞胺的室溫離子液體來製備的包被的電極 5101 的示例的示意圖，所述特定條件指在電極 5101 上形成薄膜 5107 的條件。

【0194】圖 52 顯示包含具有暴露的表面 5205 的一個或多個顆粒 5203 的富鎳氧化物複合材料電極 5201 中組成物的示例的示意圖。該組成物包含在基本每一個這些一個或多個顆粒 5203 的暴露的表面 5205 上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 5207。

【0195】圖 53 顯示具有表面 5303 的電極 5301 的示例的示意圖。電極 5301 包含：包含富鎳氧化物材料 5307 的一種或多種活性材料 5305、導電材料 5309 以傳輸電子、包含聚合物 5313 的粘合劑 5311 以粘合包含富鎳氧化物材料 5307 的一種或多種活性材料 5305 和在電極 5301 的表面 5303 上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 5315。

【0196】圖 54 顯示包含電極 5401 的組成物的示例的示意圖，電極 5401 包含一個或多個富鎳氧化物顆粒 5403 和在基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒 5403 上形成的包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 5405。

【0197】 圖 55 顯示電極 5501 的示例的示意圖，電極 5501 包含：包含一個或多個富鎳氧化物顆粒 5505 的一種或多種活性材料 5503、導電材料 5507 以傳輸電子，以及包含聚合物 5511 的粘合劑 5509。粘合劑 5509 粘合包含一個或多個富鎳氧化物顆粒 5505 的一種或多種活性材料 5503 和導電材料 5507。包含氟、氧、硫、碳和鋰的薄膜 5513 形成於基本所有的一個或多個富鎳氧化物顆粒 5505 上。

【0198】 圖 56 顯示通過在特定條件下將包含富鎳氧化物材料 5605 的電極 5603 暴露於基於醯亞胺的室溫離子液體來製備的包被的電極 5601 的示例的示意圖，所述特定條件指在該電極上形成薄膜 5607 的條件。

【0199】 數據

【0200】 圖 57 顯示 NMC/RTIL 系統的資料 5700。DSC 期間[811]化學的增強的熱穩定性示於(a)。NMC[622]材料的高容量和能量保持示於(b)。且 NMC[811]材料的高容量和能量保持示於(c)。

【0201】 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI)電極的雙重功能啟動 Si/NMC[622]全電池鋰離子電池組，其納入本文所述的多個實施方式中。基於這些發現，確定了使用 RTIL 電解質以及富鎳電極的安全性優勢，其高溫下的分解產物已知與常規電解質爆炸性反應。改性的 RTIL 電解質（含有低濃度犧牲性氟化鹽添加劑）導致 NMC[811]化學的熱穩定性。圖 57(a)展示去鋰化、濕潤的 NMC[811]電極的差示掃描量熱法(DSC)結果。常規電解質中在小於 220°C 下存在大放熱峰，而使用氟化/改性的 RTIL 電解質使放熱幅度變小並將其移動至約 300°C 的高溫。這些 DSC 結果表示，NMC[811]/改性的 RTIL 系統比常規 NMC[622]系統更安全。

【0202】圖 58A 和 58B 顯示在 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI) 電解質中迴圈的富鎳 NMC[622]/ μSi :PAN (8:2) 全電池的圖表 5800A 和 5800B，其中顯示了多種速率下的電壓分佈和能量。圖 58A 顯示基於醯亞胺的電解質中 NMC[622]/微米矽化學的電壓跡線，顯示沒有顯著的劣化或電壓衰退。這表明材料的相穩定性以及不存在介面不穩定導致的超電勢增加。圖 58B 顯示基於醯亞胺的電解質中 NMC[622]/微米矽化學的迴圈能量的高度穩定性，顯示沒有顯著的劣化。

【0203】圖 58C 顯示在高純度改性的 RTIL (mRTIL) 電解質中迴圈的 μSi /NMC[622] 全電池技術的圖表 5800C。該技術顯示 C/3 速率下 300 次迴圈內 (100% 放電深度) 大於 80% 的容量和能量保持。在圖 58C 中，比能量標準化至電極薄膜厚度。

【0204】圖 59A 顯示 3.0-4.5 V (相對於 Li/Li^+) 下 NMC[622] 半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表 5900A。該圖表顯示高電壓 (最高 4.5V) 下迴圈的基於醯亞胺的 RTIL 電解質中 NMC[622] 材料的高度穩定性，而 NMC[622] 材料在常規電解質中降解，參見常規電解質的容量曲線的向下的斜率。

【0205】圖 59B 顯示 3.0-4.3 V (相對於 Li/Li^+) 下 NMC[622] 半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表 5900B。該圖表顯示典型電壓 (最高 4.3V) 下迴圈的基於醯亞胺的 RTIL 電解質中 NMC[622] 材料的高度穩定性，而 NMC[622] 材料在常規電解質中降解，參見常規電解質的容量曲線的向下的斜率。

【0206】圖 60A 顯示 3.0-4.7 V (相對於 Li/Li^+) 下 NMC[622] 半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表 6000A。該圖表顯示在最高 4.7V 的高電壓下迴圈的

基於鹽亞胺的 RTIL 電解質中 NMC[622]材料的令人吃驚的高度穩定性，其中通過使用 LiPF_6 添加劑得到了增加的穩定性。

【0207】圖 60B 顯示 3.0-4.8 V（相對於 Li/Li^+ ）下 NMC[622]半電池的比放電容量對比迴圈數的圖表 6000B。該圖表顯示在最高 4.8V 的高電壓下迴圈的基於鹽亞胺的 RTIL 電解質中 NMC[622]材料的令人吃驚的高度穩定性，其中通過使用 LiPF_6 添加劑得到了增加的穩定性。

【0208】圖 61A-61C 顯示具有優化的 RTIL 電解質的 Si-cPAN/LMR 系統的全電池電化學性能相關的資料。圖 61A 顯示裝配有 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI 、0.1M LiPF_6) 電解質的具有高品質負載（大於 20 mg 總活性材料）的微米 Si-cPAN/LMR 全電池的比容量和能量密度（標準化至總電極體積）6100A。圖 61B 顯示動畫幀 6100B，描繪了選擇使用 Si/LMR 電極化學的範圍和成本益處。圖 61C 顯示裝配有 $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ (1.2M LiFSI 、0.1M LiPF_6) 電解質的 SiNW-cPAN/LMR 全電池的長期比容量和庫倫效率 6100C。圖 61A-61C 的資料的所有迴圈都在 1.5 - 4.65 V（相對於 Li/Li^+ ）之間運行的 2032 扣式電池中室溫下進行。

【0209】圖 61A-61C 顯示含有高性能 Si 陽極和 LMR 陰極的 Li 離子全電池的長期、高能量迴圈。圖 61A 顯示微米 Si-cPAN/LMR 全電池，扣式配置，含有大於 20 mg 的 LMR 活性材料，代表具有商業可行性的品質負載的 Si/m-RTIL/LMR 系統的性能。該電池在其第 50 次放電時保持了大於 90% 的其首次放電能量密度，證明早期迴圈半電池能量保持行為發展為真正優異的全電池性能。包含這類電池的目的是為了強調：基於 RTIL 的電解質完全潤濕厚、壓延的電極複合材料以及消除 RTIL 粘性相關惡名的能力。該電池在 C/10 速率下運

行。為補充非可燃性 5 mAh 扣式 Si/LMR 全電池的展示，LMR/m-RTIL 系統可與超穩定納米線 Si 陽極系統(SiNW-cPAN)合併。該全電池，如圖 61C 所示，在 1C 速率下超過 750 次迴圈內保留了 90.84%的容量，其利用 SiNW-cPAN 陽極系統的高速率性能和穩定性以及 LMR/m-RTIL 陰極系統的穩定性，並且在多個速率下 1000 次迴圈內保持超過 84%的容量。該迴圈性能良好地滿足能源部車輛技術辦公室(DOE VTO)的 LIB 性能要求（使用 80% DoD 的 1000 次迴圈下大於 80% 的保持）。

【0210】 形成性迴圈(formation cycle)的方法

【0211】 含有非預處理電極的全電池應在常規使用前經歷形成性迴圈。形成性迴圈涉及使已製造的全電池非常緩慢地迴圈從而促進適當的 SEI/CEI 形成。形成性迴圈包括緩慢至 C/80 的速率（80 小時完全放電和 80 小時完全充電）的最多 10 次迴圈。形成性迴圈還包括一種活化 LMR 材料的方法，具體為在較快速率（包括 C/5、C/2 或 1C）下充電至 4.4 V 並隨後在 C/20 速率下充電至 4.7 V。圖 62A-62B 顯示活化 LMR 材料的方法相關的資料 6200。該方法從 LMR 陰極中的 LiMO_2 組分中提取較少的 Li，留下較少的空位用於 TM 遷移並從而誘導高度的相穩定性和減輕電壓衰退，如圖 62A-62B 所示。該方法提供了 RTIL 和常規電解質中的早期迴圈穩定性。

【0212】 從前文中，應理解，本發明的具體實施方式在本文中描述以用於說明目的，但可作出多種變化而不背離本發明的範圍。因此，除所附權利要求外，本發明不受其他內容的限制。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種能量儲存裝置，包含：

包含多個活性材料顆粒的陽極，所述多個活性材料顆粒中的每一個都具有

約 1 微米至約 50 微米的粒徑，所述多個活性材料顆粒中的一個或多

個接觸且包封在可透過鋰離子的膜塗層內；

包含過渡金屬氧化物材料的陰極；以及

包含偶聯所述陽極與所述陰極的室溫離子液體的電解質。

【第 2 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述多個活性材料顆粒包括多個矽顆粒。

【第 3 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述陽極包含與所述多個活性材料顆粒混合的一個或多個硬碳、石墨、錫和鍺顆粒。

【第 4 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述膜塗層包括聚丙烯腈塗層。

【第 5 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述過渡金屬氧化物材料包括過鋰化氧化物材料。

【第 6 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述過渡金屬氧化物材料具有式 $(x)\text{Li}_2\text{MnO}_2(1-x)\text{LiR}_1\text{O}_2$ ，其中 R_1 是 Mn、Ni、Co 和陽離子或陰離子摻雜劑中的至少一種，且 x 大於 0 且小於 1。

【第 7 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述過渡金屬氧化物材料包括富鎳氧化物材料。

【第 8 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述過渡金屬氧化物材料具有式 $\text{LiR}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ，其中 R 是 Ni，M 是 Mn、Ni、Co、Al 和陽離子或陰離子摻雜劑中的至少一種，且 $x+y=1$ ，其中 x 大於 0.33 且小於 0.91。

【第 9 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述電解質包含雙氟磺酰基磺亞胺溶劑陰離子和雙氟磺酰基磺亞胺鋰鹽中的至少一種。

【第 10 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述電解質包含氟化助溶劑添加劑、氟化鋰助鹽添加劑和鋰金屬粉末添加劑中的至少一種。

【第 11 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中所述電解質包括以下物質中的至少一種：氟代碳酸乙烯酯、二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、六氟磷酸鋰、氟化鋰、四氟硼酸鋰、二氟草酸硼酸鋰、二氟硫酸硼酸鋰，和穩定化的鋰金屬粉末。

【第 12 項】根據權利要求 1 所述的能量儲存裝置，其中基本所有的所述過渡金屬氧化物材料都被包含氟、硫以及氧、碳、磷和鋰中至少一種的薄膜包被，所述薄膜阻斷所述電解質對所述過渡金屬氧化物材料的表面降解。

【第 13 項】一種在能量儲存裝置中使陽極迴圈的方法，包括：

提供具有陽極的能量儲存裝置，所述陽極包含多個活性材料顆粒，所述活性材料顆粒的粒徑為約 1 微米至約 50 微米，其中所述多個活性材料顆粒中的一個或多個接觸且包封在可透過鋰離子的膜塗層內；以及通過以下方式在所述能量儲存裝置中起始反應：

對所述能量儲存裝置進行放電；以及

對所述能量儲存裝置再次充電，

其中對所述能量儲存裝置進行放電和再次充電使所述多個活性材料

顆粒粉碎為粒徑為約 10 納米至約 500 納米的多個粉碎的顆粒，

以及

其中所述多個粉碎的顆粒中的一個或多個接觸且包封在所述膜塗層內。

【第 14 項】根據權利要求 13 所述的方法，其中所述多個活性材料顆粒包括多個矽顆粒。

【第 15 項】根據權利要求 13 所述的方法，其中所述陽極包含與所述多個活性材料顆粒混合的一個或多個硬碳、石墨、錫和鎳顆粒。

【第 16 項】根據權利要求 13 所述的方法，其中所述膜塗層包括聚丙烯腈塗層。

【第 17 項】一種在能量儲存裝置中使陰極迴圈的方法，包括：

提供具有陰極和電解質的能量儲存裝置，所述陰極包含過渡金屬氧化物材料，所述電解質包含室溫離子液體；

通過以下方式在所述能量儲存裝置中起始反應：

對所述能量儲存裝置進行充電；以及

對所述能量儲存裝置進行放電，

其中對所述能量儲存裝置進行充電和放電在基本所有的所述過渡金屬氧化物顆粒上形成包含氟、硫和氧、碳、磷和鋰中至少一種的薄膜，所述薄膜阻斷所述電解質對所述過渡金屬氧化物材料的表面降解。

【第 18 項】根據權利要求 17 所述的方法，其中所述過渡金屬氧化物材料包括過鋰氧化物材料。

【第 19 項】根據權利要求 17 所述的方法，其中所述過渡金屬氧化物材料具有式 $(x)\text{Li}_2\text{MnO}_2(1-x)\text{LiR}_1\text{O}_2$ ，其中 R_1 是 Mn、Ni、Co 和陽離子或陰離子摻雜劑中的至少一種，且 x 大於 0 且小於 1。

【第 20 項】根據權利要求 17 所述的方法，其中所述過渡金屬氧化物材料包括富鎳氧化物材料。

【第 21 項】根據權利要求 17 所述的方法，其中所述過渡金屬氧化物材料具有式 $\text{LiR}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ，其中 R 是 Ni，M 是 Mn、Ni、Co、Al 和陽離子或陰離子摻雜劑中的至少一種，且 $x+y=1$ ，其中 x 大於 0.3 且小於 0.9。

【第 22 項】根據權利要求 17 所述的方法，其中所述電解質包含雙氟磺醯基醯亞胺溶劑陰離子和雙氟磺醯基醯亞胺鋰鹽中的至少一種。

【第 23 項】根據權利要求 17 所述的方法，其中所述電解質包含氟化助溶劑添加劑、氟化鋰助鹽添加劑，以及鋰金屬粉末添加劑中的至少一種。

【第 24 項】根據權利要求 17 所述的方法，其中所述電解質包括以下物質中的至少一種：氟代碳酸乙烯酯、二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、六氟磷酸鋰、氟化鋰、四氟硼酸鋰、二氟草酸硼酸鋰、二氟硫酸硼酸鋰，和穩定化的鋰金屬粉末。